

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-064270

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl. C08L101/02
C08G 81/00

(21)Application number : 2002-184645

(71)Applicant : MICHIGAN MOLECULAR INST

(22)Date of filing : 25.06.2002

(72)Inventor : DVORNIC PETAR R
HU JIN NMI
J MEIER DALE
M NOWAK ROBERT

(30)Priority

Priority number : 2001 888736 Priority date : 25.06.2001 Priority country : US

(54) HYPERBRANCHED POLYMER DOMAIN NETWORK AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable polymer composition, a method for producing the same and a cured product in which rapid curing, a reduced viscosity, a high solid content and a very low or zero volatile organic compound content can be achieved.

SOLUTION: The composition comprises a hyperbranched polymer having a first-type functional group and a polymer having a second-type functional group, the second-type functional group being reactive with the first-type functional group under at least some conditions. The composition can be cured to form a crosslinked nano-domain network including a covalent-bonded nano-range hyperbranched domain, and the domain may have the same or different chemical composition as the remaining part of the network. The cured composition can show high heat stability, mechanical strengths and toughness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-64270
(P2003-64270A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド*(参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	4 J 0 0 2
C 0 8 G 81/00		C 0 8 G 81/00	4 J 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-184645(P2002-184645)
(22) 出願日 平成14年6月25日(2002.6.25)
(31) 優先権主張番号 09/888736
(32) 優先日 平成13年6月25日(2001.6.25)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591184459
ミシガン モルキュラー インスティテュ
ト
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, ウェスト セント アンドリュ
ース ロード 1910
(72) 発明者 ビーター アール. ドゥボニク
アメリカ合衆国, ミシガン 48640-2425,
ミッドランド, セント メリーズ ドライ
ブ 2806
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイパーブランチポリマー領域ネットワークおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】急速硬化、減じられた粘度、高固形分含量および非常に低いかゼロの揮発性有機化合物含量を達成することができる硬化性ポリマー組成物及び製造法、硬化物を提供する。

【解決手段】第1のタイプの官能基を有するハイパーブランチポリマーおよび第2のタイプの官能基を有するポリマーを含み、第2のタイプの官能基は、少なくともある条件下で第1のタイプの官能基と反応性である。この組成物は、硬化されて、共有結合されたナノ範囲のハイパーブランチ領域を含む架橋されたナノ領域のネットワークを形成することができ、この領域は、ネットワークの残部と同じかまたは異なる化学組成を有することができる。硬化された組成物は、高い熱安定性、機械的強度および靱性を示すことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の第1のタイプの官能基を有するハイパーブランチ (hyperbranched) ポリマー；および第2のタイプの官能基を有するポリマーを含み、第2のタイプの官能基が、少なくともある条件下で第1のタイプの官能基と反応性である硬化性組成物。

【請求項2】 ハイパーブランチポリマーが、約1,000～約25,000の重量平均分子量を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、アルファ、オメガ-テレケリック (telechelic) 線状ポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、主鎖幹 (backbone) に対してペンダントの官能基を有する線状ポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項5】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、2つの末端を有するポリマー主鎖を有し、かつ2つの末端に、および主鎖に対してペンダントの官能基を有する線状ポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項6】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、20%未満の枝分れ度 (degree of branching) を有する分枝ポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項7】 分枝ポリマーが、5%未満の枝分れ度を有する請求項4記載の組成物。

【請求項8】 第2のタイプの官能基を有するポリマーがハイパーブランチポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項9】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、デンドロンまたは多デンドロン (multi-dendron) のデンドリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項10】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、櫛バースト型の (combburst) デンドリグラフト (dendrigraft) である請求項1記載の組成物。

【請求項11】 ハイパーブランチポリマーが好ましくは約20%～約45%の枝分れ度および約2,000～約20,000の重量平均分子量を有する請求項1記載の組成物。

【請求項12】 ハイパーブランチポリマーが、ハイパーブランチポリ尿素、ハイパーブランチポリウレタン、ハイパーブランチポリアミドアミン、ハイパーブランチポリアミド、ハイパーブランチポリエステル、ハイパーブランチポリカルボシラン、ハイパーブランチポリカルボシロキサン、ハイパーブランチポリカルボシラゼン、ハイパーブランチポリエーテル、ハイパーブランチポリ (エーテルケトン)、ハイパーブランチポリ (プロピレンイミン)、ハイパーブランチポリアルキルアミンまたはそれらのコポリマーからなる群より選択される請求項1記載の組成物。

【請求項13】 第1のタイプの官能基を有するハイパーブランチポリマーおよび第2のタイプの官能基を有す

る他のポリマーの硬化反応生成物であって、第2のタイプの官能基が第1のタイプの官能基と反応してポリマーネットワークが形成された硬化反応生成物。

【請求項14】 ハイパーブランチポリマーが、約1,000～約25,000の重量平均分子量を有する請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項15】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、アルファ、オメガ-テレケリック線状ポリマーである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項16】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、主鎖幹に対してペンダントの官能基を有する線状ポリマーである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項17】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、2つの末端を有するポリマー主鎖を有し、かつ2つの末端に、および主鎖に対してペンダントの官能基を有するポリマーである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項18】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、20%未満の枝分れ度を有する分枝ポリマーである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項19】 分枝ポリマーが、5%未満の枝分れ度を有する請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項20】 第2のタイプの官能基を有するポリマーがハイパーブランチポリマーである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項21】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、デンドロンまたは多デンドロンのデンドリマーである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項22】 第2のタイプの官能基を有するポリマーが、櫛バースト型のデンドリグラフトである請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項23】 ハイパーブランチポリマーが約20%～約45%の枝分れ度および約2,000～約20,000の重量平均分子量を有する請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項24】 ハイパーブランチポリマーが、ハイパーブランチポリ尿素、ハイパーブランチポリウレタン、ハイパーブランチポリアミドアミン、ハイパーブランチポリアミド、ハイパーブランチポリエステル、ハイパーブランチポリカルボシラン、ハイパーブランチポリカルボシロキサン、ハイパーブランチポリカルボシラゼン、ハイパーブランチポリエーテル、ハイパーブランチポリ (エーテルケトン)、ハイパーブランチポリ (プロピレンイミン)、ハイパーブランチポリアルキルアミンまたはそれらのコポリマーからなる群より選択される請求項13記載の硬化反応生成物。

【請求項25】 複数の加水分解性の官能基を有する少なくとも1種のハイパーブランチポリマーを含む水分硬化性 (moisture-curable) 組成物。

【請求項26】 ハイパーブランチポリマーが、約1,

000～約25, 000の重量平均分子量を有する請求項25記載の組成物。

【請求項27】 加水分解性の基が、 $-SiX$ 基(X はハロゲン原子である)、 $-SiOR$ 、 $-SiOCOR$ 、 $-SiOCR=CR_2$ および $-SiON=CR_2$ (R は脂肪族またはアリール(aryl)ヒドロカルボキシル基である)から選択される請求項25記載の組成物。

【請求項28】 ハイパーブランチポリマーが好ましくは約20%～約45%の枝分れ度および約2, 000～約20, 000の重量平均分子量を有する請求項25記載の組成物。

【請求項29】 ハイパーブランチポリマーが、ハイパーブランチポリ尿素、ハイパーブランチポリウレタン、ハイパーブランチポリアミドアミン、ハイパーブランチポリアミド、ハイパーブランチポリエステル、ハイパーブランチポリカルボシラン、ハイパーブランチポリカルボシロキサン、ハイパーブランチポリカルボシラゼン、ハイパーブランチポリエーテル、ハイパーブランチポリ(エーテルケトン)、ハイパーブランチポリ(プロピレンイミン)、ハイパーブランチポリアルキルアミンまたはそれらのコポリマーからなる群より選択される請求項25記載の組成物。

【請求項30】 複数の加水分解性の官能基を有するハイパーブランチポリマーの硬化反応生成物。

【請求項31】 ハイパーブランチポリマーが、約1, 000～約25, 000の重量平均分子量を有する請求項30記載の硬化生成物。

【請求項32】 加水分解性の基が、 $-SiX$ 基(X はハロゲン原子である)、 $-SiOR$ 、 $-SiOCOR$ 、 $-SiOCR=CR_2$ および $-SiON=CR_2$ (R は脂肪族またはアリールヒドロカルボキシル基である)から選択される請求項30記載の硬化生成物。

【請求項33】 ハイパーブランチポリマーが約20%～約45%の枝分れ度および約2, 000～約20, 000の重量平均分子量を有する請求項30記載の硬化生成物。

【請求項34】 ハイパーブランチポリマーが、ハイパーブランチポリ尿素、ハイパーブランチポリウレタン、ハイパーブランチポリアミドアミン、ハイパーブランチポリアミド、ハイパーブランチポリエステル、ハイパーブランチポリカルボシラン、ハイパーブランチポリカルボシロキサン、ハイパーブランチポリカルボシラゼン、ハイパーブランチポリエーテル、ハイパーブランチポリ(エーテルケトン)、ハイパーブランチポリ(プロピレンイミン)、ハイパーブランチポリアルキルアミンまたはそれらのコポリマーからなる群より選択される請求項30記載の硬化生成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋性ポリマー系

および架橋されたポリマーに関する。より具体的には、本発明は、ハイパーブランチ・ポリマーから構成される(comprised of) 架橋性組成物およびハイパーブランチポリマーから製造される架橋ネットワークに関する。

【0002】

【従来の技術】ハイパーブランチポリマーは、主として線状の主鎖幹に結合した大部分は1級または2級の分枝を含む従来の分枝ポリマーより広範囲の鎖分枝を有するが、完全に分枝したデンドリマー(dendrimer)よりは広範囲でなく規則的でない樹状のポリマーである。言い換えれば、ハイパーブランチポリマーは、従来の分枝ポリマーと理想的に分枝したデンドリマーとの中間の分子構造を有する。

【0003】ハイパーブランチポリマーは、特に、はるかに広範囲であるが構造的により規則的なデンドリマーのための可能な代替物として、近年著しく注目されてきた。現在まで、工業的に重大な用途はほとんどないが、ハイパーブランチポリマーのアモルファス特性および「もつれ」を避けるそれらの傾向のために、ハイパーブランチポリマーが、ポリマー組成物の機械的性質を改善するための有用な添加剤であり得ることが推測された。ハイパーブランチポリマーは、種々のポリマー組成物(例えば塗料、コーティング、接着剤、紡績用溶液、フィルムキャスト溶液等)に添加されて、改善されたレオロジー特性を与え、および/または、ポリマーの製造および/または加工処理を促進するためにしばしば必要とされる揮発性有機成分の含量を減らすことができることがまた示唆された。

【0004】そのような用途のために最も試験されたハイパーブランチポリマーは脂肪族ポリエステルであり、これは、この構造的ポリマー族の唯一の工業的に入手可能なものである(パーストルブ ポリオールズ(Perstorp Polyols)、パーストルブ(Perstorp)、スウェーデンからBoltorn(登録商標)として販売)。強化剤(toughener)としてのハイパーブランチポリエステルの有用性は、ブーフ(Boogh)(ブーフ(Boogh)、Lら、複合材についての第10回国際会議議事録(Proceedings 10th International Conference on Composite Materials)、ウィスラー(Whistler)、ブリティッシュ コロンビア(British Columbia)、カナダ、1995年8月14-18日、第4巻、第389-396頁;第28回国際SAMPE技術会議(28th International SAMPE Technical Conference)、材料およびプロセス工学の進歩についての会(Society for the Advancement of Materials and Process Engineering)、シアトル(Seattle)、ワシントン(Washington)、1996年11月4-7日、第236-244頁;SAMPE J., 1997, 33, 45)およびハイデン(Heiden)(ハイデン(Heiden)P.ら、J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71, 1809; 1999, 72, 151)

により試験された。ブーフラは、炭素繊維で強化されたエポキシ複合材の破断靱性が、4官能性のコアから製造された世代3のハイパーブランチポリエステルをたった5%添加することによって、ガラス転移温度(T_g)または弾性率を妥協することなしに、ほとんど140%増加され得ることを見出した。しかしながら、ハイパーブランチポリエステル含量が10%に増加されたときに靱性は約180%まで増加し続けるが、 T_g および弾性率の低下をまた伴った。これらの結果と対照的に、ハイデンらは、同じハイパーブランチポリエステルの異なる世代(世代2における約1750ドルトンから世代5におけるほとんど14,000ドルトンまでの範囲)を添加すると、エポキシ熱硬化性樹脂の靱性を適度に増加させるだけであることを見出した。例えば、ハイデンらは、世代5のハイパーブランチポリエステルの7%の投入は、エポキシ熱硬化性樹脂の靱性を60%増加させ、世代5のハイパーブランチポリエステルの19%の投入は、エポキシ熱硬化性樹脂の靱性を82%増加させるが、より高い投入量(約28%以上)は、強化効果を低下させる結果となることを見出した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】文献は、他の材料、例えば強化ポリマー複合材またはポリマーマトリックスに対する添加剤としてのハイパーブランチポリマーの使用を報告した。しかしながら、文献は、加水分解性の官能性を有するハイパーブランチポリマーならびに、それを含む水分硬化性組成物または、ハイパーブランチポリマーおよび少なくとも1種の他の異なる化学種(ハイパーブランチポリマーと反応性で、かつハイパーブランチポリマーとポリマーネットワークを形成することができる)を含む硬化性組成物については報告していない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性ポリマー組成物は、急速硬化、減じられた粘度、高固形分含量、非常に低いまたはゼロの揮発性有機化合物含量またはこれらの特性の任意の組合せを達成するように処方することができる。硬化性ポリマー組成物は、加水分解性の官能基を有するハイパーブランチポリマーまたは、第2のタイプの官能基と反応性である第1のタイプの官能基を有するハイパーブランチポリマーおよび第2のタイプの官能基を有する少なくとも1種の他のポリマーを含む。

【0007】本発明はまた、ネットワークの残部と同じかまたは異なる化学組成を有することができる共有結合されたナノ範囲の(nanoscale)ハイパーブランチ領域(domains)を含む、架橋されたナノ領域ネットワークに関する。これらのナノ領域ネットワークは、加水分解性の官能基を有するハイパーブランチポリマーまたは、第2のタイプの官能基と反応性である第1のタイプの官能基を有するハイパーブランチポリマーおよび第2のタ

イブの官能基を有する少なくとも1種の他のポリマーを含む架橋性ポリマー組成物の反応生成物である。この物質は、高い熱安定性、機械的強度および靱性を示すことができ、特殊膜、保護コーティング、フォトレジスト、新規な複合材、制御された多孔性材料等を製造するための新しい方法を提供する。

【0008】本発明のこれらの特徴および他の特徴、利点ならびに目的は、以下の明細書および特許請求の範囲によって、当業者にさらに理解され、評価されるであろう。

【0009】

【発明の実施の形態】1種以上の多官能性ハイパーブランチポリマーを、ハイパーブランチポリマーの官能基と反応性であり、したがってハイパーブランチポリマーとポリマーネットワーク(すなわち、硬化または架橋されたポリマー)を形成することができる複数の官能基を有する1種以上の化学種と共有結合することによって、本発明の態様に従って、ナノ領域構造のネットワークが製造される。

【0010】本発明の他の態様においては、ナノ領域構造のネットワークは、加水分解性の末端基(例えばアルコキシシリル末端基)を有する1種以上のハイパーブランチポリマーを、例えば水分(水)の存在下で反応させて、硬化または架橋ポリマーネットワークを形成することによって製造される。

【0011】与えられた世代のデンドリマーは単分散性の(しばしば約1.02未満の多分散性を有する)、100%かまたは非常に100%に近い枝分れ度を有する非常に限定された分子である。デンドリマーは、一連の制御された段階的成長反応によって製造され、その反応は一般に、保護-脱保護手法および各工程の終わりで、の精製手順を含む。結果として、デンドリマーの合成は、単調な高価なプロセスであり、これはその適用性を实际的に制限する。

【0012】全ての樹状のポリマー(デンドリマー、超樹状(hypercomb)ハイパーブランチポリマー等を含む)についての場合のように、ハイパーブランチポリマーは、分枝の上に分枝を有するポリマーである。しかしながら、デンドリマーと対照的に、ハイパーブランチポリマーは、1-工程、1-容器(pot)の手順で製造することができる。このことは、高収率かつ比較的低コストで大量の物質の合成を容易にする。しかしながら、ハイパーブランチポリマー分子の特性は、不完全な分枝およびむしろ大きい多分散性(その両方が主としてハイパーブランチポリマーの合成における統計によって決定される)のために、デンドリマーの特性と異なる。ハイパーブランチポリマーは、従来の分枝ポリマーとデンドリマーとの間の中間物として見られ得る。より詳細には、ハイパーブランチポリマーは、線状および完全に分枝した繰り返し単位の混合物を含み、それに対して、理想的

なデンドリマーは、いかなる線状の繰り返し単位も有さずに、完全に分枝した繰り返し単位のみを含む。ハイパーブランチポリマーについての、完全に分枝した系（すなわち、単一に等しい枝分れ度を有する理想的デンドリマー）に対する分枝した部位の部分を反映する枝分れ度は、ゼロより大きく、かつ1未満であり、典型的値は約25～45%である。ほぼ1の多分散性を有する理想的デンドリマーとは違って、ハイパーブランチポリマーは典型的には、約10,000以上の分子量について1.5より上の分散性を有する。ハイパーブランチポリマーとデンドリマーとの多分散性および枝分れ度の間のこれらの差異は、デンドリマーと比較したハイパーブランチポリマーの比較的高い非理想性（すなわち、ランダム性および不規則性）の表示であり、ハイパーブランチポリマーをデンドリマーから区別する。

【0013】本発明のハイパーブランチポリマーは、任意の適用可能な重合方法によって製造することができ、そのような方法としては、(a) AB_2 、 AB_3 または一般に AB_x または A_xB_y モノマーの単分子重合（ここで、AおよびBは互いに反応性であるが、自身とは反応性でない部分であり、xおよびyは少なくとも2の値を有する整数である）；(b) $A_2 + B_3$ 、 $A_2 + B_4$ 、または一般に $A_x + B_y$ モノマー系の2分子重合（ここで、xは少なくとも2の値を有する整数であり、yは少なくとも3の値を有する整数である）；ならびに(c) AまたはBの平均の官能性が少なくとも2であるが、他の部分の平均の官能性が2より大きい（例えば $A_2 + A_x + B_2$ 、ここでxは2より上）、2個以上の多官能性モノマーの多分子重合反応が含まれる。使用することができる他の合成法は、2タイプより多い反応する官能基を含む先の系および/または同時重合反応を含む系、例えば多結合オープンまたは開環反応、段階成長重合または重付加および鎖成長重合等のうちの任意のものを含む。一般に、合成を行い、 AB_x および A_xB_y モノマーの時期尚早の反応を防ぐために、AおよびB基は1セットの条件下、例えば通常的环境条件下で互いに反応性であってはならず、他のセットの条件下、例えば開始剤、触媒、熱または他のタイプの活性化の存在下で反応性でなければならない。

【0014】本発明で使用されるハイパーブランチポリマーの枝分れ度はクリティカルではない。しかしながら、枝分れ度は、ハイパーブランチポリマーをデンドリマー（理想的な場合、100%の枝分れ度を有する）から区別するために十分に低い（たとえば、95%未満、90%未満でさえある）。本発明で使用されるハイパーブランチポリマーは典型的には、約20%～約55%、より典型的には約25%～約45%の枝分れ度を有する。そのようなハイパーブランチポリマーは容易に製造することができ、デンドリマーと比べて比較的安価である。

【0015】本発明で使用されるハイパーブランチポリマーは一般に約1,000～約25,000；好ましくは約2,000～約20,000；より好ましくは約2,000～約10,000の重量平均分子量を有することができる。

【0016】平均の枝分れ度 (\overline{DB}) は、1分子当たりの分枝基の数平均率、すなわち末端基、分枝基および線状基の総数に対する末端基+分枝基の割合として文献に定義されている。理想的なデンドロン (dendron) およびデンドリマーについては、枝分れ度は1である。理想的な線状ポリマーについては、枝分れ度は0に近い。枝分れ度は、ハウカー (Hawker) C. J., ; リー (Lee), R. ; フレチェット (Frechet), J.M.J., J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 4583において定義されているように、数学的に以下のように表される：

【0017】

【数1】

$$\overline{DB} = \frac{N_b + N_i}{N_t + N_b + N_i}$$

【0018】ここで、 N_t は末端基の数を表し、 N_b は分枝基の数を表し、 N_i は線状基の数を表す。

【0019】本発明の硬化性ポリマー組成物および硬化した組成物を製造するために使用することができるハイパーブランチポリマーは一般に、他の化学種上の官能基と反応して、硬化または架橋したポリマーネットワークを形成することができる末端官能基を有する任意のハイパーブランチポリマーを含む。例としては、ケイ素含有ポリマー、例えばハイパーブランチポリカルボシラン、ポリカルボシロキサン、ポリカルボシラゼンおよびそれらのコポリマーが含まれる。ケイ素含有ハイパーブランチポリマーの例は、2002年5月7日に発行された米国特許第6,384,172号明細書に記載されている。本発明において使用できる他の適当なハイパーブランチポリマーとしては、ハイパーブランチポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミドアミン、ポリアミドおよびポリエステルが含まれる。ハイパーブランチポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミドアミン、ポリアミドおよびポリエステルの例および製造方法は、2001年3月26日に出願された、係属中の米国特許出願第09/817,859号に記載されている。本発明の硬化性組成物において使用できるよく知られたハイパーブランチポリマーの他の例としては、ハイパーブランチポリエーテル、ハイパーブランチ脂肪族ポリエステル、例えばBOLTORN（登録商標）の名称で販売されているようなもの、ハイパーブランチポリ（エーテルケトン）、ハイパーブランチポリアリーレンおよびハイパーブランチポリ（アミドエステル）、例えばHYBRANE（登録商標）の名称で販売されているようなものが含まれる。

【0020】ハイパーブランチポリマーは本質的に、そ

の外表面に高密度の末端官能基を有する。末端官能基のタイプは、ハイパーブランチポリマーを合成するのに使用されるモノマーまたはコモノマーのタイプおよび相対的な量ならびにハイパーブランチポリマーのこれらの基の任意の次の修飾に依存する。例えば、ハイパーブランチポリウレタンは、ハイパーブランチポリマーの合成中過剰である基に依存して、高密度の末端ヒドロキシル官能基および/または末端イソシアネート基を含むことができる。さらに、ハイパーブランチポリマーは、化学的に修飾されて一般的に任意の所望の末端官能性を与えることができる。ハイパーブランチポリマーに存在することができ、末端官能基の例としては、ハイパーブランチポリマーの合成中または次の修飾中のモノマーの選択の結果として、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、エステル、アルコキシ、アルケニル、アリル (allyl)、ビニル、アミノ、ハロ、尿素、オキシラニル、アジリジニル、オキサゾリニル、アミダゾリニル、スルホナト、ホスホナト、ヒドロシリル、イソシアナト、イソチオシアナト等を包含する。

【0021】本発明の1つの態様においては、少なくとももある条件下で、第1のタイプの官能基を有するハイパーブランチポリマーと、第1のタイプの官能基と反応性である第2のタイプの官能基を有する線状、少し分枝した、ハイパーブランチの、または樹状の (dendritic) ポリマー (樹バースト型のデンドリグラフト (combust dendrigraft) を含む) とを化合させる (combining) ことによって、硬化性組成物を製造することができる。官能化されたハイパーブランチポリマーと化合されて硬化性組成物を形成し、結局硬化または架橋されたポリマーネットワークを形成することができる官能化された線状ポリマーの例としては、アルファ、オメガテレケリック (telechelic) 線状ポリマー、ポリマー鎖に沿った複数の官能基 (すなわち、側鎖またはペンダント基) または末端およびペンダント基の両方の組合せを有する線状ポリマーを包含する。同様に、少し分枝したポリマー (例えば、典型的には20%未満の枝分れ度、しばしば5%未満の枝分れ度を有するポリマー) は、末端官能基、ペンダント官能基または、末端およびペンダント官能基の両方の組合せを含むことができる。

【0022】ハイパーブランチポリマーを架橋するために使用されるポリマーとしては一般に、ハイパーブランチポリマー上の末端基と反応する末端基を有する任意のポリマーを包含する。ハイパーブランチポリマーと架橋するポリマーとを共有結合 (架橋) するために、種々の公知の化学を使用することができる。架橋するポリマーの主鎖は、ハイパーブランチポリマーと化学的に同様 (similar) であることができるか、または同様でなくとも良い。架橋するポリマーは、約1,000~約500,000、好ましくは約2,000~約200,000、より好ましくは約2,000~約100,000の

重量平均分子量 (MW) を有することができ、平均重合度 (すなわち繰り返し単位の数) は、約10~約10,000、好ましくは約20~約2,000、より好ましくは約20~約1,000である。

【0023】硬化または架橋されたポリマーネットワークは、反応性条件を課する (imposition) と硬化性組成物から形成され得る。ハイパーブランチポリマーおよびその他のポリマーおよび他の添加剤の選択に依存して、種々のコーティング組成物、塗料、接着剤、フィルムキャストティング溶液等を製造することができる。そのような組成物は、その使用に充分先立って1-部分 (one-part) 系として、または使用直前に合わせる2-部分系として製造することができる。

【0024】加水分解性の末端基を有するハイパーブランチポリマーを反応させることによって製造されるナノ領域構造のネットワークは、単一のハイパーブランチポリマーまたは、化学的に同様であるかまたは異なる2種以上のハイパーブランチポリマーの組合せを含むことができる。加水分解性の基の例としては、 $-SiX$ 基 (X はハロゲン原子である) および次の式を有する基が含まれる: $-SiOR$ 、 $-SiOCOR$ 、 $-SiOCR=C R_2$ および $-SiON=CR_2$ (R は脂肪族炭化水素基またはアリール炭化水素基を表す)。好ましい加水分解性の基は、クロロ、メトキシおよびエトキシ基を包含する。加水分解性の基は、例えば水と反応して、加水分解性の基の加水分解および縮合を引き起こし、架橋されたネットワークを形成することができる。慣用の (conventional) 触媒を使用して、水分硬化性組成物の急速硬化を促進することができる。

【0025】使用される化学に依存して、開始剤および触媒が、適当な有効量で組成物中に含まれることができる。製造されている組成物のタイプに依存して、充填剤、顔料、染料、酸化防止剤、繊維または粒子の強化剤、衝撃性改良剤、UV安定剤および他の添加剤ならびに成分を有効量で添加することができる。ある適用においては、少量の水溶性または有機溶媒を添加することが望ましい可能性がある。しかしながら、ハイパーブランチポリマーが本質的に低粘度であり、剪断減粘 (shear-thinning) 性であるので、溶媒、特に有機溶媒は必要とされないか、または比較的少量で使用され得る。

【0026】ハイパーブランチポリマーの表面での好ましいレオロジー特性および高密度の末端官能基のために、本発明の硬化性組成物は溶媒なしであり得るか、またはごく少量の溶媒を含み、急速に硬化して、ナノ領域構造の架橋ネットワークを形成し、これは改善された機械的特性、例えば改善された靱性を示し得る。

【0027】かくして、本発明は、高められた性能の特徴を示し、同時に環境への悪影響を減らすかまたは除去するコーティング、接着剤等を提供することができる。

【0028】本発明の硬化性組成物は、1種のハイパー

ブランチポリマーを含むか、または同じまたは異なる化学構造を有し、同じまたは異なる末端基を有する2種以上の異なるハイパーブランチポリマーの組合せを含むことができる。同様に、硬化性組成物は、1種以上のハイパーブランチポリマー上の官能基と（少なくともある条件下で）反応性である末端官能基および／またはペンダント官能基を有する、1種以上の線状または少し分枝したポリマーを含むことができる。

【0029】本発明の硬化した（架橋した）ナノ構造のネットワークは、化学組成が異なるかまたは異なっているもよいナノ範囲の領域を含む。しかしながら、それらの構造的（architectural）差異は、異なる相対密度、形および大きさをもたらす。これらの構造的特徴のそれぞれは、前駆体部分の適当な選択によって、かつ使用される反応条件によって制御することができる。一般に、ハイパーブランチポリマーの相対密度は、同等の分子量の線状対応物より大きく、その大きさはより小さい（典型的には約1～約10nmの範囲）。

【0030】得られた3次元架橋物質は、共有結合したナノ範囲のハイパーブランチ領域を含み、この領域は、ネットワークの残余を含む線状ポリマーと同じかまたは異なる化学組成を有することができる。これらの物質は、澄んだ非常に透明なフィルム、シート、膜、コーティングまたは他の対象へと形成されることができ、エラストマーまたはプラストマーの中に分類され得る異なるガラス転移温度を示すことができる。本発明のポリマーネットワークのこれらの特性および他の特性は、化学組成、分子量および分子量分布を包含する、使用される前駆体の特定のタイプの選択および相対量に依存する。この物質はまた、高い熱安定性、機械的強度および靱性を示すことができ、特殊膜、保護コーティング、フォトレジスト、新規な複合材、多孔性制御材料等の製造のための新たな方法を提供する。他の見込みのある適用としては、生物医学領域、材料科学および工学、液体および気体の精製、食品加工、貯蔵および包装、印刷およびリソグラフィ、センサ、触媒等において見出すことができる。

【0031】以下の例は、本発明の特定の態様の説明である。

例1

アミン末端ハイパーブランチポリ尿素の製造

500mLの丸底フラスコに、トリス（2-アミノエチル）アミン（10.00g、0.0684mol）および無水THF（150mL）を仕込んだ。フラスコを、N₂にて2分間フラッシュ洗浄した。その溶液を-78℃に冷却した後、イソホロンジイソシアネート（IPDI）（7.60g、0.0342mol）のTHF（無水、20mL）溶液を攪拌しながら滴下で添加した。2時間攪拌した後、室温まで暖めた。さらに室温で16時間攪拌した。ロータヴァップ（rotavap）によってTH

F溶媒を除去して、粘着性（sticky）ペーストを得た。そのペーストをジエチルエーテル（2×20mL）で洗浄し、200mLのメタノール中に再溶解し、ろ過した。その濾液をロータヴァップで蒸発乾固させ、16時間減圧乾燥した。HB-IPDI-(NH₂)_xと称される白色固体（12.37）が集められた。

【0032】CD₃OD中の¹H NMR：0.94 ppm（s）；1.03 ppm（s）；1.05 ppm（s）（0.809～1.17 ppmの範囲のブロードで弱い多重線と重なった）；1.58 ppm（b，m）；2.53 ppm（t）；2.74 ppm（t）；2.85 ppm（b，s）；3.11 ppm（b，s）；3.17 ppm（b，s）；3.32 ppm（s）；3.8 ppm（b）；6.21 ppm（b）。¹H NMRスペクトルの選択された帰属：0.94 ppm（s，CH₃）；1.03 ppm（s，CH₃）；1.05 ppm（s，CH₃）；2.53 ppm（t，[-（CH₂）₂-]）；2.74 ppm（t，[-（CH₂）₂-]）；3.21 ppm（s，[-（CH₃）₃C₆H₆CH₂NHCONH-]）；6.21 ppm（bおよび弱，[（-NH）₂CO]）。

【0033】CD₃OD中の¹³C {¹H} NMR：18.66 ppm（s）；24.07-24.55 ppm（m）；28.46 ppm（s）；29.26 ppm（s）；30.14 ppm（s）；30.71 ppm（b，m）；32.70 ppm（s）；32.93 ppm（s）；32.97 ppm（s）；35.96 ppm；37.76 ppm（m）；39.24-39.99 ppm（m）；40.97 ppm（s）；41.79 ppm（s）；43.08 ppm（s）；43.60 ppm（s）；44.51 ppm（s）；45.60 ppm（s）；47.06 ppm（s）；47.92 ppm（s）；48.30 ppm（s）；50.63 ppm（s）；52.04 ppm（s）；55.03 ppm（s）；56.10 ppm（s）；56.66 ppm（s）；56.98 ppm（s）；57.07 ppm（s）；57.16 ppm（s）；58.19 ppm（s）；58.38 ppm（s）；160.69 ppm（s）；161.57 ppm（s）；165.90 ppm（s）；166.00 ppm（s）。

【0034】¹³C {¹H} NMRスペクトル中の選択された帰属：18.66 ppm（s，[O（CH₂CH₃）₂]）；24.07-24.55 ppm（m，CH₃）；28.46 ppm（s，CH₃）；29.26 ppm（s，CH₃）；30.14 ppm（s，C H₃）；30.71 ppm（bおよびm，CH₃）；35.96 ppm（s，CH₃）；39.24-39.99 ppm（m，CH₂）；40.97 ppm（s，CH₂）；41.79 ppm（s，CH₂）；43.08 ppm（s，CH₂）；43.60 ppm（s，C

H₂) : 45.60 ppm (s, CH₂) ; 47.06 ppm (s, CH₂) ; 47.92 ppm (s, C H₂) ; 48.30 ppm (s, CH₂) ; 50.63 ppm (s, CH₂) ; 52.04 ppm (s, C H₂) ; 55.03 ppm (s, CH₂) ; 56.10 ppm (s, CH₂) ; 56.66 ppm (s, C H₂) ; 56.98 ppm (s, CH₂) ; 57.07 ppm (s, CH₂) ; 57.16 ppm (s, C H₂) ; 58.19 ppm (s, CH₂) ; 58.38 ppm (s, CH₂) ; 44.51 ppm [s, シクロヘキシル中の (CH)] ; 160.69 ppm [s, (−NHCONH−)] ; 161.58 ppm [s, (NHCONH)] ; 165.89 ppm [s, (NHCONH)] ; 166.00 ppm [s, (NHCONH)]。KBrペレットでのIR (選択されたピーク) : 3353 cm^{−1} [ブロードで強い, ν (−NH₂) および ν (−NH−)] ; 1643 cm^{−1} [強, ν (C=O)] ; 1566 cm^{−1} [強, アミドの ν (CNH)]。

【0035】MALDI-TOF (マトリックス: 2, 5-ジヒドロキシ安息香酸) : 500~3200 m/z の全範囲内に12個の明らかな基 (550.8 m/z, 740.0 m/z, 904.2 m/z, 1095.5 m/z, 1249.6 m/z, 1429 m/z, 1604.5 m/z, 1785.4 m/z, 1958.4 m/z, 2145.6 m/z, 2321.8 m/z, 2508.0 m/z) があり、範囲の2つの端に幾らかの弱いグループを伴った。GPC [カラム設定: Plgel C (2X) (80℃)。溶媒: NMP (0.1% LiBr)、検出器DRI (50℃)、標準物質: ポリスチレン800-300,000] : Mn564, Mw831, 多分散性1.44。

【0036】例2

モノー (2, 3-エポキシ) プロピルエーテル末端ポリジメチルシロキサン (MW 5,000) を用いた例1からのポリマーの部分的にケイ素化されたアミン末端基を有するハイパーブランチポリ尿素の製造

250 mLの丸底フラスコに、HB-IPDI- (NH₂)_x (0.50 g)、モノー (2, 3-エポキシ) プロピルエーテル末端ポリジメチルシロキサンCH₂OCHCH₂OC₃H₆ (SiMe₂O)_nSiMe₂ Buⁿ (MW5,000, 3.64 g)、10mLのTHFおよび10mLのメタノールを仕込んだ。その溶液を3日間加熱還流した。次に、ロータヴァップにより揮発成分を除去した。残渣をジエチルエーテル (100mL) に抽出した。ロータヴァップでジエチルエーテルを除去した後、HB-IPDI- [N (H)₂-z (CH₂CH (OH) CH₂OC₃H₆ (SiMe₂O)_nSiMe₂ Buⁿ)_z] × (0 < Z ≤ 2) と称されるゲル状固体 (3.73 g) を得た。

【0037】CDCl₃ 中の¹H NMR : −0.05 ppm (サテライトを伴う強いs, [Si (C H₃)] ; 0.12-3.811 ppm間での種々のシグナルの複雑な多重体であり、正確には帰属できない。KBr錠剤でのIR (選択された帰属) : 3315 cm^{−1} [ブロードで弱い, ν (NHおよびNH₂)] ; 2965 cm^{−1} [強い, ν (CH₃)] ; 2905 cm^{−1} ; 1636 cm^{−1} [弱い, ν (C=O)] ; 1568 cm^{−1} [弱い, アミドの ν (CNH)] ; 1442 cm^{−1} ; 1412 cm^{−1} ; 1382 cm^{−1} ; 1264 cm^{−1} [強い, ν (Si-CH₃)] ; 1094 cm^{−1} [強い, ν (Si-O-Si)] ; 1022 cm^{−1} [強い, ν (Si-O-Si)] ; 866 cm^{−1} ; 802 cm^{−1} ; 707-662 cm^{−1}。

【0038】例3

アルファ、オメガ-テレケリックエポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン (MW4,500-5,500) を用いた例2のハイパーブランチポリマーの硬化

例1のハイパーブランチポリ尿素HB-IPDI- [N (H)₂-z (NHCH₂CH (OH) CH₂OC₃H₆ (SiMe₂O)_nSiMe₂ Buⁿ)_z] × (0 < Z ≤ 2) (0.1000 g) およびエポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサンCH₂OCHCH₂OC₃H₆ (SiMe₂O)_nSiMe₂ C₃H₆OCH₂CHOCH₂ (MW4,500-5,500, 0.1750 g) を15mLのバイアル中で5mLのTHFに溶解して、均質溶液を形成した。その溶液の表面にN₂を送風することによって、溶液を蒸発乾固させ、残渣を110℃で1時間硬化させた。得られた固体をTHF (2×10mL) により洗浄し、110℃で0.5時間乾燥させて、0.23 gの不溶性固体を得た。

【0039】例4

アルファ、オメガ-テレケリックエポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサンを用いた例1のハイパーブランチポリ尿素の硬化

例1のハイパーブランチポリ尿素HB-IPDI- (NH₂)_x (0.0102 g) およびエポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサンCH₂OCHCH₂OC₃H₆ (SiMe₂O)_nSiMe₂ C₃H₆OCH₂CHOCH₂ (MW4,500-5,500, 0.200 g) を1mLの2-プロパノールに溶解して均質溶液を形成した。その溶液の表面にN₂を送風することによって、溶液を蒸発乾固させた。得られた粘稠なオイルをT1-コーティングしたPETプレート上に流し入れ、110℃で20時間硬化させて不溶性の透明コーティングを得た。

【0040】例5

例1のハイパーブランチポリ尿素および3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランからのエトキシシリル末

端ポリ尿素の製造

500 mLの丸底フラスコに、例1からのハイパーブランチポリ尿素HB-IPDI-(NH₂)_x (6.00 g) および無水THF (60 mL) を仕込んだ。N₂ で1分間フラッシュ洗浄し、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン (12.00 g、48.51ミリモル) を滴下で添加した。その溶液を17時間加熱還流した。次に、揮発成分を減圧下で蒸発させて、約20 mLの体積を残した。400 mLのヘキサンを添加し、約10分間で沈殿を生じた。その液体をデカンテーションし、残渣を100 mLの無水THFに再溶解させた。400 mLのヘキサンを再び加え、その液体をデカンテーションし、沈殿を減圧下で16時間乾燥して、HB-IPDI-[Si(OEt)₃]_x と称されるオフホワイトの固体を生じた (10.64 g)。

【0041】CDCl₃ 中の¹H NMR (選択された帰属): 0.58 ppm [ブロードs, (CH₂Si)] ; 0.88 ppm (ブロードs) ; 0.98 ppm (ブロードs) ; 1.02 ppm (ブロードs) ; 1.18 ppm [t, (OCH₂CH₃)] ; 1.56 ppm (ブロードs) ; 2.48 ppm (ブロードs) ; 2.76 ppm (ブロードs) ; 3.10 ppm (ブロードs) ; 3.77 ppm [q, (OCH₂CH₃)] ; 5.77 ppm (ブロード, [CONH-]) ; 6.09 ppm (ブロード, [CONH-])。CDCl₃ 中の¹³C (1H) NMR: 7.81 ppm [s, (CH₂Si)] ; 18.15 ppm [s, (CH₂CH₃)] ; 23.72 ppm [s, (CH₂CH₂CH₂Si)] ; 27.72 ppm (s) ; 31.72 ppm (s) ; 35.71 ppm (s) ; 38.50 ppm (s) ; 42.90 ppm (s, [-CONHCH₂(CH₂)₂Si]) ; 46.45 ppm (s) ; 55.17 ppm (s) ; 58.35 ppm [s, (OCH₂CH₃)] ; 158.54-160.56 ppm [m, (CONH)]。CDCl₃ 中の²⁹Si (1H) NMR: -44.08 ppm (s, [Si(OEt)₃])。KBrペレット中のIR (選択された帰属): 3330 cm⁻¹ [強, ν(NH)] ; 2986 cm⁻¹ [強, ν(CH₃)] ; 2930 cm⁻¹ ; 1642 cm⁻¹ [強, ν(CO)] ; 1563 cm⁻¹ [強, アミドのν(CNH)-] ; 1479 cm⁻¹ ; 1456 cm⁻¹ ; 1391 cm⁻¹ ; 1251 cm⁻¹ ; 1363 cm⁻¹ ; 1297 cm⁻¹ ; 1251 cm⁻¹ ; 1195 cm⁻¹ ; 1167 cm⁻¹ ; 1107 cm⁻¹ ; 1079 cm⁻¹ ; 958 cm⁻¹ ; 888 cm⁻¹ ; 860 cm⁻¹ ; 772 cm⁻¹ ; 647 cm⁻¹。

【0042】MALDI-TOF (マトリックス: 2, 5-トリヒドロキシアセトフェノン) : 599~4000 m/z の全範囲内に、10個の明らかなピーク (62

3.6 m/z、890.8 m/z、1271.5 m/z、1492.9 m/z、1683.6 m/z、1866.2 m/z、2094.1 m/z、2281.5 m/z、2693.8 m/z、3292.1 m/z) があり、幾らかの弱いピークを伴っていた。GPC [カラム設定: Plgel C (2X) (80°C)。溶媒: NMP (0.1% LiBr)、検出器DRI (50°C)、標準物質: ポリスチレン800-300,000] : Mn 2746。Mw 6166。多分散性2.25。

【0043】例6

アルファ、オメガ-テレケリックシラノール末端ポリジメチルシロキサンを用いた例5のエトキシシリル末端ポリ尿素の硬化

10 mLのバイアルに、シラノール末端ポリジメチルシロキサンHOSiMe₂O(SiMe₂O)_nSiMe₂OH (MW4200、1.20 g)、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ (95%、遊離の2-エチルヘキサノ酸含有) (0.070 g) のTHF (0.5 mL) 溶液および、例5のハイパーブランチポリマーHB-IPDI-[Si(OEt)₃]_x (0.20 g) の2-プロパノール (3 mL) 溶液を仕込んだ。次に、表面にN₂を送風することによって、溶液を蒸発乾固させた。得られた粘稠なオイルを、コーティング溶液として供するために、3 mLのオクタンに溶解した。2%のビス(2-エチルヘキサノエート)スズを含むHB-IPDI-[Si(OEt)₃]_xの2-プロパノール溶液 (0.15 g/mL) を、T1コーティングしたPETプレートへ流して、下塗を形成した。次に、オクタンコーティング溶液をこの下塗上に流し、120°Cにて24時間硬化させて不溶性透明コーティングを形成した。

【0044】例7

例5のエトキシシリル末端ポリ尿素の水分縮合硬化

10 mLのバイアルに、例5のHB-IPDI-[Si(OEt)₃]_x (0.3930 g) および3 mLの2-プロパノールを仕込んだ。得られた溶液に、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ (95% ; 遊離の2-エチルヘキサノ酸含有) (0.0200 g) を添加した。その溶液をポリスチレン秤量皿 (内径約1.5" × 1"、カタログNo. 2-202A、ベンドール フィッシュサイエンティフィック (Vendor Fish Scientific)) に注ぎ、空气中で4時間蒸発乾固させ、90°Cで15時間硬化させた。硬い耐引掻き性のオフホワイトのフィルムが得られた。

【0045】例8

Si(OSiMe₂H)₄ および (CH₂=CHSiMe₂)₂Oからのジメチルシリル末端ハイパーブランチポリ(カルボシロキサン) HB-DVTMDS-TD MSS-(SiMe₂H)_x の製造

HB-DVTMDS-TDMSS-(SiMe₂H)_x と称されるハイパーブランチポリカルボシロキサンを、

10

20

30

40

50

Si (OSiMe₂H)₄ および (CH₂=CHSiMe₂)₂O から製造した (A₄+B₂ 系)。100mL の丸底フラスコに、Si (OSiMe₂H)₄ (10.58g、32.19ミリモル) および (CH₂=CHSiMe₂)₂O (4.00g、21.46ミリモル) および無水THF (20mL) を仕込んだ。N₂ でフラッシュ洗浄した後、キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の0.0204g溶液 (カルステッド (Karstedt) 触媒) (キシレン中~2%白金) を添加した。その溶液を室温で15分間攪拌した。次に、それを16時間加熱還流した。ロータヴァップにより揮発成分を除去した。残渣をアセトニトリル (5×20mL) により洗浄し、16時間減圧乾燥して、わずかに黄色がかったオイルを得た (11.64g)。

【0046】CDCl₃ 中の¹H NMR: 0.043 ppm~0.211 ppm (m, [Si (CH₃)₂]); 0.46 ppm (s, [-(CH₂)₂-]); 0.51 ppm (s, [-(CH₂)₂-]); 1.04 ppm [d, (CH₃CH)]; 4.73 ppm [ブロード, (SiH)]。CDCl₃ 中の¹³C {¹H} NMR: -1.22 ppm~1.19 ppm (m, [Si (CH₃)₂]); 9.37 ppm~9.72 ppm (m, [-(CH₂)₂-])。CDCl₃ 中の²⁹Si {¹H} NMR: -108.73 ppm~-107.13 ppm (m, [Si (O-)]); -24.46 ppm (ブロード, [(-O)Si (CH₃)₂ (O-)]); -10.49 ppm~-8.20 ppm (m, (SiH)); 3.94 ppm~7.03 ppm (m, [(-CH₂CH₂)Si (CH₃)₂ (O-)]。積分値 [Si (O-)] : [(-CH₂CH₂)Si (CH₃)₂ (O-)] : [SiH] : [(-O)Si (CH₃)₂ (O-)] 1:3.46:2.33:0.22。KBr錠剤でのIR (選択された帰属): ν (Si-H) 2133 cm⁻¹。GPC [カラム設定: Plgel C (2カラム)、Plgel 100A, Plgel 50A。溶媒: トルエン、標準物質: ポリスチレン800-300,000]: Mn1350; Mw2913; 多分散性2.16。¹H NMRスペクトルは、痕跡量の (CH₃CH) 基の存在を示したが、これは痕跡量のアルファ付加生成物を示す。²⁹Si {¹H} NMRスペクトルは、痕跡量の (-O)Si (CH₃)₂ (O-) 部分の存在を示したが、これは痕跡量の水の存在下での脱水素によるものであり得る。

【0047】例9

α, ω-テレゲリックビニル末端ポリジメチルシロキサンを用いた例8のHB-DVTMDS-TDMSS-(SiMe₂H)_x ポリマーの硬化
CH₂=CHSiMe₂O (SiMe₂O)_nSiMe₂CH=CH₂ (MW62,700、1.20g) を、

15mLのバイアル中で2mLのヘキサンに溶解した。この溶液に、3-メチル-1-ペンチン-3-オール (0.1mLヘキサン溶液 (0.30g/mL)); キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 (カルステッド触媒) (キシレン中~2%白金) の0.1mLヘキサン溶液 (1mLヘキサン中0.20gキシレン溶液); 1.5mL THF中のHB-DVTMDS-TDMSS-(SiMe₂H)_x (0.30g); および (3-グリシドキシプロピル) トリメトキシシランの0.1mL THF溶液 (0.25g/mL) を添加した。得られた溶液を、TiコーティングしたPETプレートへ流し、120℃にて20分間硬化して、不溶性の透明コーティングを得た。

【0048】例10

MeSi (OSiMe₂H)₃ および (CH₂=CHSiMe₂)₂O からのジメチルシリル末端ハイパーブランチポリ (カルボシロキサン) HB-DVTMDS-MTDMSS-(SiMe₂H)_x の製造
HB-DVTMDS-MTDMSS-(SiMe₂H)_x と称されるジメチルシリル末端ハイパーブランチポリカルボシロキサンを、MeSi (OSiMe₂H)₃ および (CH₂=CHSiMe₂)₂O から製造した (A₃+B₂ 系)。100mLの丸底フラスコに、MeSi (OSiMe₂H)₃ (9.22g、34.32ミリモル)、(CH₂=CHSiMe₂)₂O (400g、21.46ミリモル) および無水THF (20mL) を仕込んだ。N₂ でフラッシュ洗浄した後、キシレン中白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の0.0130g溶液 (カルステッド触媒) (キシレン中~2%白金) を添加した。その溶液を室温で15分間攪拌した後、20時間加熱還流した。ロータヴァップにより揮発成分を除去した。残渣をアセトニトリル (5×20mL) で洗浄し、16時間減圧乾燥して、わずかに黄色がかったオイルを得た (8.78g)。

【0049】CDCl₃ 中の¹H NMR: 0.011 ppm~0.039 ppm (m, [(CH₃)₂Si]); 0.076 ppm (s, [(CH₃)Si (O-)]); および0.080 ppm (s, [(CH₃)Si (O-)]); 0.192 ppm (d, [(CH₃)SiH]); 0.502 ppm (s, [-(CH₂)₂-]); 0.440 ppm (s, [-(CH₂)₂-]); 1.03 ppm [d, (CH₃CH)]; 4.72 ppm [7重線, (SiH)]。CDCl₃ 中の¹³C {¹H} NMR: -2.75~1.19 ppm (m, (CH₃)); 9.51~9.78 ppm (m, [-(CH₂)₂-])。CDCl₃ 中の²⁹Si {¹H} NMR: -63.87 ppm~-61.85 ppm (m, [(CH₃)Si (O-)]); -20.83~19.06 ppm (m, [(-O)Si (CH₃)₂ (O-)]); -6.28 ppm~-5.29

ppm [m, (SiH)] : 8.72 ppm ~ 10.25 ppm (m, [(-CH₂CH₂)Si(CH₃)₂(O-)]). 積分値 {[(CH₃)Si(O-)]₃} : [(-CH₂CH₂)Si(CH₃)₂(O-)] : [SiH] : [(-O)Si(CH₃)₂(O-)] : 1 : 3.22 : 1.46 : 0.18。KBr錠剤でのIR (選択された共鳴) : 2130 cm⁻¹ [ν (Si-H)]。GPC [カラム設定: Plgel C (2カラム)、Plgel 100A, Plgel 50A。溶媒: トルエン、標準物質: ポリスチレン800-300,000] : Mn955。Mw2924。多分散性3.059。¹H NMRスペクトルは、痕跡量の(CH₃CH)基の存在を示したが、これは痕跡量のアルファ付加生成物を示す。²⁹Si {¹H} NMRスペクトルは、痕跡量の(-O)Si(CH₃)₂(O-)部分の存在を示したが、これは痕跡量の水の存在下での脱水素によるものであり得る。

【0050】例11

α, ω-テレケリクビニル末端ポリジメチルシロキサンを用いた例10のHB-DVTMDS-MTDMSS-(SiMe₂H)_xポリマーの硬化

CH₂=CHSiMe₂O(SiMe₂O)_nSiMe₂CH=CH₂ (MW62,700、1.00g)を、15mLのバイアル中で1.5mLのオクタンに溶解した。この溶液に、2滴の3-メチル-1-ベンチン-3-オール；2滴の、キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(カルステッド触媒)(キシレン中~2%白金)の溶液；HB-DVTMDS-MTDMSS-(SiMe₂H)_x (0.25g)；および2滴の(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランを添加した。得られた溶液を、TiコーティングしたPETプレートへ流し、120℃にて12時間硬化して、不溶性の透明コーティングを得た。

【0051】例12

Si(OSiMe₂H)₄および(CH₂=CHSiPh₂)₂Oからのジメチルシリル末端ハイパーブランチポリ(カルボシロキサン)HB-DVTPHDS-TDMSS-(SiMe₂H)_xの製造

HB-DVTPHDS-TDMSS-(SiMe₂H)_xと称されるジメチルシリル末端ハイパーブランチポリカルボシロキサンを、Si(OSiMe₂H)₄および(CH₂=CHSiPh₂)₂Oから製造した(A₄+B₂系)。100mLの丸底フラスコに、Si(OSiMe₂H)₄ (2.34g、7.13ミリモル)、(CH₂=CHSiPh₂)₂O (2.11g、4.60ミリモル)および無水THF (10mL)を仕込んだ。N₂でフラッシュ洗浄した後、キシレン中白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の0.010g溶液(カルステッド触媒)(キシレン中~2%白金)を添加した。その溶液を室温で2分間攪拌した後、15時間加熱

還流した。ロータヴァップで揮発成分を除去し、残渣をアセトニトリル(5×20mL)により洗浄し、24時間減圧乾燥して、わずかに黄色がかった粘稠なオイルを得た(1.52g)。

【0052】CDCl₃中の¹H NMR : 0.24~0.40 ppm (m, [Si(CH₃)]) ; 0.60~0.69 ppm (ブロードでm, [-CH₂)₂-]) ; 0.75~0.85 ppm (ブロードでm, [-CH₂)₂-]) ; 1.05~1.21 ppm [ブロードでm, 未同定] ; 1.34~1.44 ppm [ブロードでm, 未同定] ; 4.80~4.95 ppm [m, (SiH)] ; 7.41~7.50 ppm [m, (C₆H₅)] ; 7.67~7.79 ppm [m, (C₆H₅)]。CDCl₃中の¹³C {¹H} NMR : -1.23~0.94 ppm (m, [Si(C₆H₅)]) ; 6.95 ppm (s, [-CH₂)₂-]) ; 7.08 ppm (肩, [-CH₂)₂-]) ; 7.42 ppm (ブロード, [-CH₂)₂-]) ; 9.20 ppm (s, [-CH₂)₂-]) ; 9.34 ppm (肩, [-CH₂)₂-]) ; 9.67 ppm (ブロード, [-CH₂)₂-]) ; 77.11~77.96 ppm [弱いmで、CDCl₃と重なる、未同定] ; 127.68~128.21 ppm [m, (C₆H₅)] ; 129.52~129.99 ppm [m, (C₆H₅)] ; 134.37~135.04 ppm [m, (C₆H₅)] ; 136.47~137.00 ppm [m, (C₆H₅)]。CDCl₃中の²⁹Si {¹H} NMR : -103.43~-101.83 ppm (m, [Si(O-)]) ; -19.15 ppm (s, [(-O)Si(CH₃)₂(O-)]) ; -8.23 ppm [m, (Ph₂Si)] ; -4.03~-3.19 ppm [s, (SiH)] ; 11.06~12.30 ppm (m, [(-CH₂CH₂)Si(CH₃)₂(O-)])。積分値 { [Si(O-)]₄ } : [(-CH₂CH₂)Si(CH₃)₂(O-)] : [Ph₂Si] : [SiH] : [(-O)Si(CH₃)₂(O-)] : 1 : 2.56 : 2.71 : 2.29 : 0.41。KBr錠剤でのIR (選択された共鳴) : 2131 cm⁻¹ [ν (SiH)]。GPC [カラム設定: Plgel C (2カラム)、Plgel 100A, Plgel 50A。溶媒: トルエン、標準物質: ポリスチレン800-300,000] : Mn1432。Mw2960。多分散性2.07。²⁹Si {¹H} NMRスペクトルは、痕跡量の(-O)Si(CH₃)₂(O-)部分の存在を示したが、これは痕跡量の水の存在下中の脱水素によるものであり得る。

【0053】例13

α, ω-テレケリクビニル末端ポリジメチルシロキサンを用いた例12のHB-DVTPHDS-TDMSS

—(SiMe₂H)_xポリマーの硬化

CH₂=CHSiMe₂O(SiMe₂O)_nSiMe₂CH=CH₂ (MW62, 700, 1.20g)を、15mLのバイアル中で2mLのヘキサンに溶解した。この溶液に、3-メチル-1-ペンテン-3-オール(0.1mLヘキサン溶液(0.30g/mL)；キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(カルステッド触媒)(キシレン中〜2%白金)の0.1mLヘキサン溶液(1mLヘキサン中0.20gキシレン溶液)；1.5mL THF中のHB-DVTPHDS-TDMSS-(SiMe₂H)_x(0.30g)；および(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランの0.1mL THF溶液(0.25g/mL)を添加した。得られた溶液を、TiコーティングしたPETプレートへ流し、120℃にて20分間硬化して、不溶性の透明コーティングを得た。

【0054】例14

Si(OSiMe₂H)₄および(CH₂=CHSiPhMe)₂Oからジメチルシリル末端ハイパーブランチポリ(カルボシロキサン)HB-DVDPHDMDSS-TDMSS-(SiMe₂H)_xの製造

HB-DVDPHDMDSS-TDMSS-(SiMe₂H)_xの名称を有するジメチルシリル末端ハイパーブランチポリカルボシロキサンを、Si(OSiMe₂H)₄および(CH₂=CHSiPhMe)₂Oから製造した(A₄+B₂系)。100mLの丸底フラスコに、Si(OSiMe₂H)₄(3.28g、9.98ミリモル)、(CH₂=CHSiPhMe)₂O(2.00g、6.44ミリモル)および無水THF(10mL)を仕込んだ。N₂でフラッシュ洗浄した後、キシレン中白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の0.010g溶液(カルステッド触媒)(キシレン中約2%白金)を添加した。その溶液を室温で2分間攪拌した後、15時間加熱還流した。ロータヴァップで揮発成分を除去し、残渣をアセトニトリル(5×20mL)により洗浄し、24時間減圧乾燥して、わずかに黄色がかった粘稠なオイルを得た(2.25g)。

【0055】CDCl₃中の¹H NMR: 0.03~0.29ppm(m, [Si(CH₃)]); 0.40~0.98ppm(m, [-(CH₂)₂-]); 4.81ppm[7重線, (SiH)]; 7.43ppm[b, (C₆H₅)]; 7.62ppm[b, (C₆H₅)]。CDCl₃中の¹³C {¹H} NMR: -1.71~0.79ppm(0.40ppmに強いピークを有するm, [Si(CH₃)]); 0.79~9.46ppm(8.55ppm(s)および9.46ppm(s)に2つの強いピークを有するm, [-(CH₂)₂-]); 127.64ppm[127.51ppmに肩のあるs, (C₆H₅)]; 129.18ppm[s, (C₆H₅)]; 133.38ppm[133.

26ppmに肩のあるs, (C₆H₅)]; 138.73ppm[s, (C₆H₅)]; 139.09ppm[s, (C₆H₅)]。CDCl₃中の²⁹Si {¹H} NMR: -108.88~-103.39ppm(m, [Si(O-)]); -24.57ppm(ブロード, [(-O)Si(CH₃)₂(O-)]); -9.60~-8.73ppm[m, (SiH)]; -4.54ppm[-4.31ppmに肩のあるs, (SiPhMe)]; -5.17ppm[s, (SiPhMe)]; 5.57~6.80ppm(m, [(-CH₂CH₂)Si(CH₃)₂(O-)]。積分値{[Si(O-)]:[(-CH₂CH₂)Si(CH₃)₂(O-)]:[SiPhMe]}:[SiH]:[(-O)Si(CH₃)₂(O-)]}1:1.90:2.80:2.37:0.22。KBr錠剤でのIR(選択された帰属): 2131cm⁻¹[ν(SiH)]。GPC[カラム設定: Plgel C(2カラム)、PLgel 100A, Plgel 50A。溶媒: トルエン、標準物質: ポリスチレン800-300,000]: Mn605。Mw2644。多分散性4.37。²⁹Si {¹H} NMRスペクトルは、痕跡量の(-O)Si(CH₃)₂(O-)部分の存在を示したが、これは痕跡量の水の存在下での脱水素によるものであり得る。

【0056】例15

α, ω-テレケリックビニル末端ポリジメチルシロキサンを用いた例14のHB-DVDPHDMDSS-TDMSS-(SiMe₂H)_xポリマーの硬化

CH₂=CHSiMe₂O(SiMe₂O)_nSiMe₂CH=CH₂ (MW62, 700, 0.60g)を、15mLのバイアル中で1mLのヘキサンに溶解した。この溶液に、3-メチル-1-ペンテン-3-オール(0.05mLヘキサン溶液(0.30g/mL)；キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(カルステッド触媒)(キシレン中約2%白金)の0.05mLヘキサン溶液(1mLヘキサン中0.20gキシレン溶液)；0.75mL THF中のHB-DVDPHDMDSS-TDMSS-(SiMe₂H)_x(0.15g)；および(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランの0.05mL THF溶液(0.25g/mL)を添加した。得られた溶液を、TiコーティングしたPETプレートへ流し、120℃にて20分間硬化して、不溶性の透明コーティングを得た。

【0057】例16

Si(OSiMe₂H)₄および(CH₂=CHSiMe₂)₂Oからのジメチルビニルシリル末端ハイパーブランチポリ(カルボシロキサン)HB-DVTMDSS-TDMSS-(SiMe₂Vi)_xの製造

HB-DVTMDSS-TDMSS-(SiMe₂Vi)_xと称されるジメチルビニルシリル末端ハイパーブラン

チポリカルボシロキサンを、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ および $(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ から製造した ($\text{A}_4 + \text{過剰B}_2$ 系)。100 mL の丸底フラスコに、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ (3.00 g、9.13 ミリモル)、 $(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ (10.55 g、56.69 ミリモル) および無水THF (20 mL) を仕込んだ。 N_2 でフラッシュ洗浄した後、キシレン中白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の 0.0200 g 溶液 (カルステッド触媒) (キシレン中約2%白金) を添加した。その溶液を室温で15分間攪拌した後、20.5時間加熱還流した。ロータヴァップで揮発成分を除去し、残渣をアセトニトリル (4×40 mL) により洗浄し、3日間減圧乾燥して、わずかに黄色がかったオイルを得た (6.76 g)。

【0058】 CDCl_3 中の ^1H NMR: 0.051 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); 0.064 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); 0.089 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); 0.139 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); 0.46 ppm (s, $[-(\text{CH}_2)_2-]$); 0.52 ppm (s, $[-(\text{CH}_2)_2-]$); 1.00 ppm [d, (CH_3CH)]; 1.059 ppm [d, (CH_3CH)]; 1.066 ppm [d, (CH_3CH)]; 5.72 ppm (dd, $\text{CH}_2=\text{CHSi}$); 5.92 ppm (dd, $\text{CH}_2=\text{CHSi}$); 6.18 ppm (dd, $\text{CH}_2=\text{CHSi}$)。 CDCl_3 中の ^{13}C (^1H) NMR: -0.70 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); -0.42 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); -0.30 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); -0.14 ppm (s, $[\text{Si}(\text{CH}_3)]$); 9.41 ppm~9.82 ppm (m, $[-(\text{CH}_2)_2-]$); 131.43 ppm [s, $(\text{CH}_2=\text{CHSi})$]; 139.76 ppm [s, $(\text{CH}_2=\text{CHSi})$]。 CDCl_3 中の ^{29}Si (^1H) NMR: -105.67~-104.78 ppm [m, $\text{Si}(\text{O}-)_4$]; -4.8 ppm [s, $(\text{CH}_2=\text{CHSi})$]; 6.97 ppm (s, $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)]$); 7.55 ppm (s, $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)]$); 8.77 ppm (8.28~9.26 ppm にサテライトを有する s, $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)]$)。積分値 ($[\text{Si}(\text{O}-)_4]$: $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)]$: $[\text{CH}_2=\text{CHSi}]$) 1:8.78:1.58。KBr 錠剤での IR (選択された帰属): 1995 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1563 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$]。GPC [カラム設定: Plgel C (2カラム)、Plgel 100A, Plgel 50A。溶媒: トルエン、標準物質: ポリスチレン 800-300,000]: M_n 1397。 M_w 9061。多分散性 6.49。

【0059】例17

α , ω -テレケリックビニル末端ポリジメチルシロキサンおよび例16のHB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{Vi})_x$ ポリマーを用いた例8のHB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{H})_x$ ポリマーの硬化

$\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{O}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (MW 62, 700, 1.20 g) および HB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{Vi})_x$ (0.10 g) を、15 mL のバイアル中で 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液に、3-メチル-1-ペンテン-3-オール (0.15 mL) のヘキサン溶液 (0.30 g/mL); キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 (カルステッド触媒) (キシレン中~2%白金) の 0.1 mL ヘキサン溶液 (1 mL ヘキサン中 0.20 g キシレン溶液); 1.5 mL THF 中の HB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{H})_x$ (0.30 g); および (3-グリシドキシプロピル) トリメトキシシランの 0.1 mL THF 溶液 (0.25 g/mL) を添加した。その混合物を、添加の各工程で攪拌した。得られた溶液を、T1 コーティングした PET プレートへ流し、120℃にて20分間硬化して、不溶性の透明コーティングを得た。

【0060】例18

例16のHB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{Vi})_x$ ポリマーを用いた例8のHB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{H})_x$ ポリマーの硬化

例16のHB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{Vi})_x$ (0.60 g) を、15 mL のバイアル中で 1 mL のヘキサンに溶解した。この溶液に、3-メチル-1-ペンテン-3-オール (0.1 mL) のヘキサン溶液 (0.30 g/mL); キシレン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 (カルステッド触媒) (キシレン中~2%白金) の 0.1 mL ヘキサン溶液 (1 mL ヘキサン中 0.2 g キシレン溶液); 0.5 mL THF 中の例8のHB-DVTMDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{H})_x$ (0.60 g); および (3-グリシドキシプロピル) トリメトキシシランの 0.1 mL THF 溶液 (0.25 g/mL) を添加した。得られた溶液を、T1 コーティングした PET プレートへ流し、120℃にて20分間硬化して、不溶性の透明な硬かつもろいコーティングを得た。

【0061】例19

ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーを用いた例12のHB-DVTPHDS-TDMSS- $(\text{SiMe}_2\text{H})_x$ ポリマーの硬化

0.010 g のトリメチルシロキサン末端のビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー (バンドール ゲレスト (Vendor Gelest), Code VDT-731、ビニルメチルシロキサン 7.0-8.0 モル%、

粘度800-1200cSt)を2mLのオクタンに溶解した。この溶液に、0.010gの3-メチル-1-ペンテン-3-オールおよび0.010gのキシレン中白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(カルステッド触媒)(キシレン中~2%白金)を添加した。得られた溶液をよく攪拌した。例12のHB-DVTPHDS-TDMSS-(SiMe₂H)_x(0.10g)を添加した後、その溶液をTiコーティングしたPETプレートへ流し、120℃にて10分間硬化して、不溶

フロントページの続き

(72)発明者 ジン(エヌエムアイ) フ
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, イーストローン ドライブ
1903, ビー-8
(72)発明者 デイル ジェイ メイアー
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, ノエスケ ストリート 3320

性の透明コーティングを得た。

【0062】上記の記載は、好ましい態様のみであると考えられる。当業者および、本発明を作成するかまたは使用する者には、本発明の修正が生じるであろう。したがって、上記した態様は単に説明の目的のためであり、本発明の範囲を限定することを意図せず、本発明の範囲は、均等論を含む、特許法の原理に従って解釈されるように、特許請求の範囲によって規定されることが理解される。

(72)発明者 ロバート エム. ノウェイク
アメリカ合衆国, ミシガン 48640-6721, ミッドランド, ペブルストーン ドライブ
6105
Fターム(参考) 4J002 CF001 CF002 CK011 CK012
CK021 CK022 CL001 CL002
CP031
4J031 AA25 AA49 AA55 AA56 AA59
AB04 AC03 AC07 AC08 AC13
AD01 AE03